

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-145714

⑪ Int. Cl.⁴
H 01 G 9/02

識別記号 庁内整理番号
B-7924-5E

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 電解コンデンサ用電解液

⑯ 特 願 昭60-286981

⑰ 出 願 昭60(1985)12月20日

⑱ 発 明 者 森 彰 一 郎 茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 三菱油化株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 宇 恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 三菱油化株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷 正久

明 細 書

1 発明の名称

電解コンデンサ用電解液

2 特許請求の範囲

(1) アルキルマロン酸の四級アンモニウム塩を溶質として使用することを特徴とする電解コンデンサ用電解液。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電解コンデンサ用電解液に関するものである。

本発明によれば、電導度の高い優れた電解コンデンサ用電解液(以下単に電解液と称することがある)が得られる。

従来の技術

電解コンデンサ用電解液としてエチレングリコール溶媒に、溶質として硼酸やアジピン酸のアンモニウム塩を溶解させたものがよく知られている。また、低温特性の優れた電解液としては、更に凝固点の低いN,N-ジメチルホルムアミドやγ-ブ

チロラクトン等の溶媒に、アジピン酸やマレイン酸のアミン塩を溶解させたものが知られている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、電解コンデンサの低インピーダンス化に伴い更に電導度の高い電解液が望まれており、特開昭59-78522^{考案}には二塩基性カルボン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($4 \leq n \leq 8$)の四級アンモニウム塩を、2~10重量%の水を含有したアミド溶媒に溶解させた電導度の高い電解液が開示されているが、十分とはいえない。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、電導度の更に高い新規な電解液を見い出すべく鋭意検討を行ない、酸性度の高いアルキルマロン酸の四級アンモニウム塩の方が従来のアジピン酸等の直鎖二塩基性カルボン酸の四級アンモニウム塩より高い電導度を示すことを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明はアルキルマロン酸の四級アンモニウム塩を溶質として使用することを特徴とする電解コンデンサ用電解液を提供するものである。

発明の効果

本発明で溶質として使用するアルキルマロン酸の四級アンモニウム塩は溶媒に対する溶解性が良く、また高い電導度を示し、凝固点～沸点範囲の広い溶媒と併に用いることにより使用温度範囲の広い優れた電解コンデンサ用電解液となる。

発明の具体的説明

本発明において用いられるアルキルマロン酸の四級アンモニウム塩のアルキルマロン酸とは下記一般式、



(式中、 R_1 および R_2 は水素原子あるいはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基であり、 R_1 および R_2 のいずれか一方は必ずアルモル基である。) で表わされる化合物である。

上記アルキルマロン酸の総炭素数は4～30の範囲であるが、4～12のものが好ましい。また R_1 , R_2 が共に水素原子であるマロン酸は、メチレ

- 3 -

の脂環式四級アンモニウム塩、およびN-エチルビリジニウム等の芳香族四級アンモニウム塩を例示することができる。

本発明のアルキルマロン酸の四級アンモニウム塩を溶解させる溶媒としては、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等のアミド溶媒、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート溶媒、エチレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ等のアルコール溶媒、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル溶媒、およびトリメチルホスフェート等の磷酸エステル溶媒の単独あるいは混合溶媒を例示することができる。これらの中でもγ-ブチロラクトンを主体とする溶媒が、毒性が

- 5 -

ン水系が活性なために化学的安定性に欠け寿命に問題がある。

具体的には、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ブチルマロン酸、イソブチルマロン酸、第二ブチルマロン酸、第三ブチルマロン酸、ペンチルマロン酸、イソペンチルマロン酸、ネオペンチルマロン酸、ヘキシルマロン酸、オクチルマロン酸等のモノアルキルマロン酸およびジメチルマロン酸、メチルエチルマロン酸、ジエチルマロン酸、メチルプロピルマロン酸、メチルブチルマロン酸、エチルプロピルマロン酸、ジプロピルマロン酸、エチルブチルマロン酸、プロピルブチルマロン酸、ジブチルマロン酸等を例示することができる。

四級アンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム等の脂肪族四級アンモニウム塩、N,N-ジメチルピロリジニウム、N,N-ジメチルビペリジニウム、N,N-ペンタメチレンビペリジニウム等

- 4 -

低く、電解コンデンサの封孔剤のアタックやハロゲンの混入が少ない等のことから特に好ましい。

上記溶媒に対するアルキルマロン酸の四級アンモニウム塩の溶解量は飽和濃度以下、好ましくは5～40重量%の範囲である。また、上記電解液中の溶解塩の酸と塩基のモル比は1:2～2:1の範囲であり、電導度に関してはモル比が1:1の時が最も好ましい。

アルキルマロン酸の四級アンモニウム塩は、例えばアルキルマロン酸1モルに対し、1モルの水酸化第四アンモニウム水溶液で中和した後、水を減圧留去し、得られた生成物をメタノールより再結晶し、真空乾燥して得られるが、本発明の電解液は、溶媒にアルキルマロン酸と水酸化第四アンモニウム水溶液を加え、溶解後脱水して調整することもできる。

本発明の電解液は、本質的には、アルキルマロン酸の四級アンモニウム塩と溶媒よりなるが、電蝕防止、漏れ電流の低減、水素ガス吸収等の目的で種々の助溶質、例えば磷酸誘導体、ニトロベン

- 6 -

セン誘導体等を添加することができる。また、電導度の向上、化成性改善等の目的で1～10重量%の水を添加することもできる。

実施例

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

γ-ブチロラクトン溶媒に20重量%のジメチルマロン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩を溶解させて電解液を得た。この電解液の25℃における電導度は10.7 mS/cmであり、+、-一組のアルミニウム平滑箔に2 mA/cm²の定電流印加時の火花発生電圧は116 Vであつた。

実施例 2、3

実施例 1 においてジメチルマロン酸塩の代わりにジエチルマロン酸(実施例 2)、ジブチルマロン酸(実施例 3)のモノテトラエチルアンモニウム塩を使用した電解液の電導度および火花発生電圧を測定した。その結果を第 1 表に示した。

実施例 4～6

実施例 1 において、γ-ブチロラクトンの代わりに、N,N-ジメチルホルムアミド(実施例 4)、3-メトキシプロピオニトリル(実施例 5)、トリメチルホスフェート(実施例 6)を使用した電解液の電導度および火花発生電圧を測定した。その結果を第 1 表に示した。

比較例 1

実施例 1 において、ジメチルマロン酸塩の代わりに、アジピン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩を使用した電解液の電導度および火花発生電圧を第 1 表に示した。

比較例 2～4

アジピン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩20重量%を、N,N-ジメチルホルムアミド(比較例 2)、3-メトキシプロピオニトリル(比較例 3)、トリメチルホスフェート(比較例 4)溶媒に溶解させて電解液を得た。その電解液の電導度および火花発生電圧を第 1 表に示した。

第 1 表より、本発明のアルキルマロン酸の四級アンモニウム塩は、アジピン酸塩より炭素数が多い

- 7 -

- 8 -

いにかかわらず、電導度が高く優れていることがわかる。

なお、第 1 表では次の略号を使用した。

GBL: γ-ブチロラクトン

DMF: N,N-ジメチルホルムアミド

MPN: 3-メトキシプロピオニトリル

TMP: トリメチルホスフェート

(以上余白)

第 1 表

	溶 媒	溶 質 (20wt%)	電 度 (25℃) [mS/cm]	火花電圧 [V]
実施例 1	GBL	ジメチルマロン酸モノ テトラエチルアンモニウム	10.7	116
" 2	GBL	ジエチルマロン酸モノ テトラエチルアンモニウム	8.9	170
" 3	GBL	ジブチルマロン酸モノ テトラエチルアンモニウム	7.4	183
" 4	DMF	ジメチルマロン酸モノ テトラエチルアンモニウム	15.8	129
" 5	MPN	"	12.0	100
" 6	TMP	"	6.8	96
比較例 1	GBL	アジピン酸モノ テトラエチルアンモニウム	5.3	114
" 2	DMF	アジピン酸モノ テトラエチルアンモニウム	8.7	143
" 3	MPN	"	6.1	107
" 4	TMP	"	3.6	143

- 9 -

- 10 -